

# ÉTHÉRIFICATION

N° 400

DE

# L'ACIDE SULFURIQUE

DANS

L'EAU DE RABEL

---

## THÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le février 1887,

PAR

**Théophile GAUTRAND**

Né à Capestang (Hérault)

Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Lauréat des concours de fin d'année et des travaux pratiques

1<sup>re</sup> année (1883) — Concours (médaillon d'argent). — Travaux pratiques (médaillon d'argent)

2<sup>me</sup> année (1884). — Concours (médaillon d'argent). — Travaux pratiques (médaillon d'argent)

3<sup>me</sup> année (1885). — Concours (médaillon d'or). — Travaux pratiques (médaillon de bronze)

**Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe**

---

**MONTPELLIER**

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1887



## École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

---

### PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ☼), DIRECTEUR *Chimie générale*

J. - E. PLANCHON ☼ ☼ ☼ (I. P.) { *Histoire naturelle des médicaments.*  
                                                  *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ). . . . . *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ☼ ☼ ☼ ☼ . . . . . *Pharmacie.*

A. IMBERT . . . . . *Physique.*

---

### COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours . . . . . *Minéralogie et Hydrologie.*

COURCHET, chargé du cours . . . *Matière médicale.*

GAY, Agrégé . . . . . *Pharmacie Galénique.*

MALOSSE, Agrégé . . . . . *Chimie minérale.*

---

### AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ☼.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

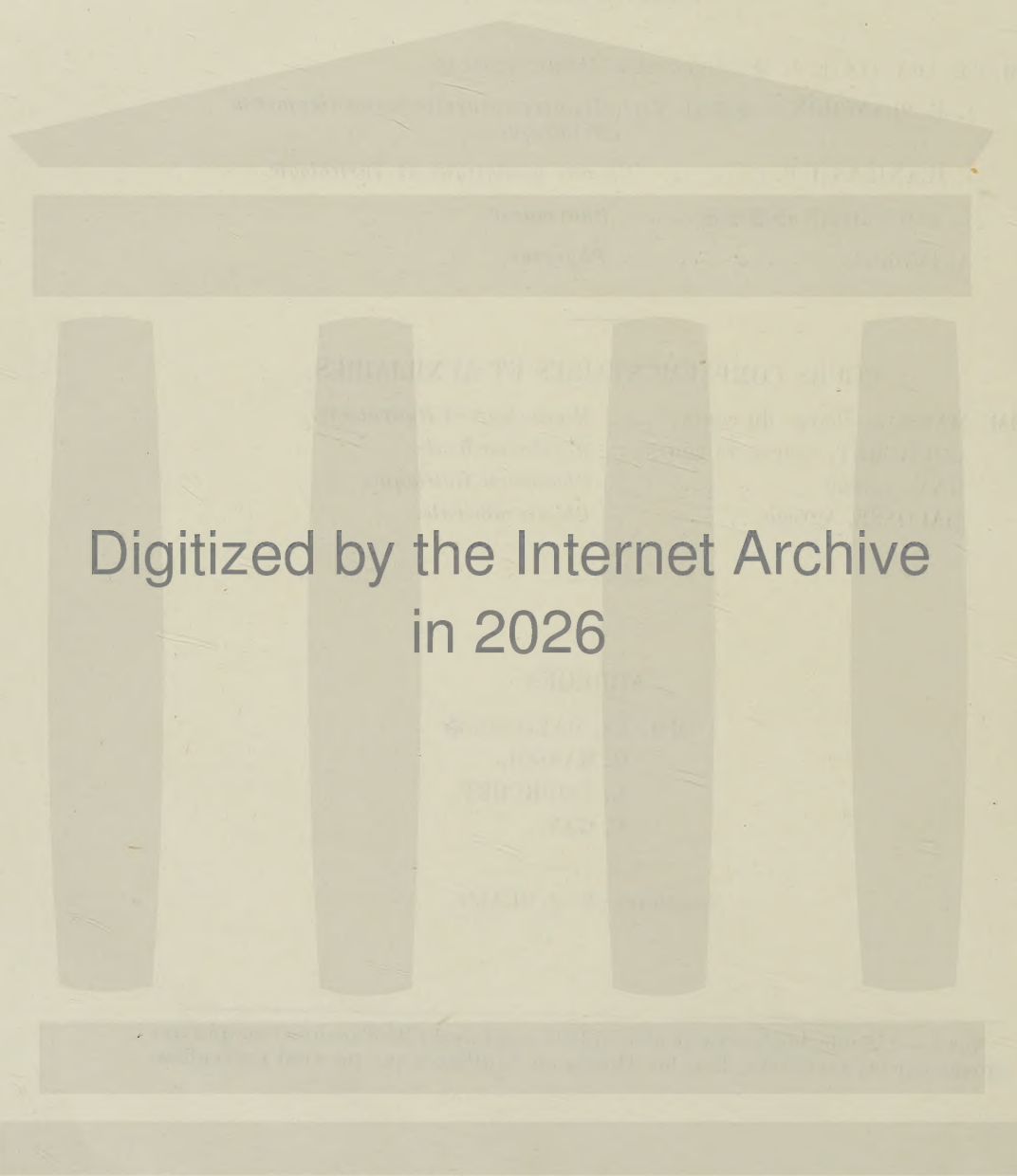
F. GAY.

---

*Secrétaire : F. - J. BLAISE*

---

NOTA. — L'École de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548323\\_0053](https://archive.org/details/IA41548323_0053)

## INTRODUCTION.

Les lois de l'éthérification des acides minéraux et organiques ont été étudiées et établies à un point de vue général.

Il m'a paru intéressant d'étudier l'éthérification de l'acide sulfurique dans le cas particulier de l'eau de Rabel, préparation pharmaceutique obtenue par le mélange d'une partie d'acide sulfurique à 66° B<sup>e</sup> avec trois parties d'alcool à 90° (Codex).

J'ai cru devoir vérifier si le procédé de préparation ordinairement employé est le plus satisfaisant possible et si le produit obtenu reste toujours identique à lui-même.

Je n'ai trouvé nulle part de procédé analytique permettant de déterminer la quantité d'acide sulfovinique qui se forme dans ce mélange et de constater si les eaux de Rabel prises dans des pharmacies différentes ont même composition.

J'ai fait de ces diverses recherches l'objet du travail que je sou mets à l'appréciation de mes Maîtres.

Je l'ai divisé en six chapitres :

- I.— Historique.
- II.— Généralités sur l'éthérification.
- III.— Dosage des éléments contenus dans l'eau de Rabel.
- IV.— Étude de l'éthérification dans l'eau de Rabel.
- V.— Conclusions.
- VI.— Impuretés et falsifications.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de recherches de l'Ecole supérieure de Pharmacie.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'adresser le témoignage de ma vive gratitude à tous mes Maîtres pour les marques de sympathie qu'ils n'ont cessé de me donner durant le cours de mes études.

J'adresse, en particulier, à M. Diacon, Directeur de l'École, qui m'a inspiré le sujet de ce travail, et à MM. Massol, Professeur-agrégé, et Astre, Directeur du Laboratoire de Recherches, l'hommage de ma sincère reconnaissance pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués dans mes recherches, avec la plus bienveillante attention.

# ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

DANS L'EAU DE RABEL



## I.

### Historique

Il est difficile de fixer l'époque où furent observées pour la première fois les réactions qui s'effectuent pendant le mélange de l'acide sulfurique et de l'alcool. La production de chaleur qui se manifeste quand on fait ce mélange, même avec des liqueurs étendues, a certainement attiré de bonne heure l'attention des alchimistes sur cette opération. Il n'est pas douteux que plusieurs d'entre eux aient décrit avec détails toutes les phases du phénomène; mais leurs écrits sont restés inconnus ou n'ont pu être interprétés, à cause de l'obscurité avec laquelle ces chercheurs infatigables décrivaient leurs observations.

Le premier qui ait parlé de cette combinaison paraît être Raymond Lulle (1235-1315). Après lui Paracelse (1393-1431) et plusieurs autres Isaac le Hollandais, Basile Valentin (XV<sup>me</sup> siècle), Valérius Cordus (XVI<sup>me</sup> siècle), Crollius, Angelus Sala, Mynsicht, etc., ont décrit des produits auxquels ils attribuaient des propriétés extraordinaires et qu'ils

désignaient sous les noms les plus fantaisistes. C'étaient des mélanges d'alcool et d'acide sulfurique maintenus simplement sur le feu pendant plusieurs jours, ou distillés une ou plusieurs fois. On trouve des préparations portant les noms d'Aqua lulliana, aqua temperata, oleum dulce Paracelsi, huile douce de vitriol, extrait anodin de vitriol, élixir de vitriol, esprit de vitriol dulcifié, acide vitriolique dulcifié, etc. Suivant leur mode de préparation, ces produits contenaient plus ou moins d'éther ordinaire, beaucoup d'alcool et d'eau, et souvent de l'acide sulfurique libre.

La façon dont on expliquait l'action de l'alcool sur l'acide sulfurique n'est pas moins intéressante, que [la variété de noms que l'on donnait à ces préparations. On trouve (1), en effet, que « les auteurs ne sont point d'accord sur le peu de » saveur que doit avoir le vitriol dulcifié: les uns prétendent » que la saveur qu'ils donnent à leur esprit de vitriol dulcifié » est semblable à celle du sucre. Stalh dit de ceux-là qu'ils » n'exécutent point ce qu'ils avancent; d'autres, plus modestes, se contentent de dire qu'ils absorbent l'acidité propre » de l'acide vitriolique. Vigagni a un sentiment qui lui est » particulier: il dit qu'il enveloppe par des absorbants l'acrimonie de cet esprit, et que c'est dans un sens philosophique » qu'il est dulcifié.»

Le phlogistique même entrait dans l'interprétation du phénomène. Juncker dit (*loc. cit.*, p. 112), « que pour absorber » ainsi l'acidité de l'huile de vitriol, il suffit de se rappeler » comment un peu de phlogistique peut, en se combinant » avec une matière vitriolique, former une substance insipide. Or, le phlogistique que contient l'esprit de vin, suffit » aussi pour produire le même effet dans l'esprit de vitriol » dulcifié.»

(1) *Éléments de chimie suivant les principes de Becker et de Stalh, traduits du latin sur la 2<sup>me</sup> édition de Juncker. Paris, 1757, t. v, p. 110.*

Vers la fin du XVII<sup>m</sup>e siècle, parut en France un empirique nommé Rabel, qui acquit une certaine célébrité avec un élixir ou essence, dont il avait le secret.

Il l'administrait sans doute à tous les malades qui accouraient à lui. Les guérisons attribuées à cette panacée firent la réputation de ce produit.

Rabel accompagnait cette préparation de détails aussi minutieux qu'inutiles. Pour qu'elle eût quelques chances de succès, il n'employait que l'acide sulfurique obtenu par la distillation d'un vitriol martial (sulfate de fer) particulier.

Il trouvait aux environs de Passy, de la Marcassite ou pyrique blanche ( $\text{Fe S}^2$ ), la faisait tomber en effervescence, c'est-à-dire la transformait en sulfate ferreux, en l'exposant à l'air humide, et obtenait ainsi son vitriol martial. Ce dernier, soumis à la distillation, donnait l'huile de vitriol (acide sulfurique) nécessaire pour la préparation de son eau, essence ou élixir.

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Prenez: Huile de vitriol..... | 1 |
| Esprit de vin rectifié.....   | 3 |

Mettez l'esprit de vin dans un matras, versez par dessus et peu à peu l'huile de vitriol, remuez doucement le matras afin de faciliter l'union, adaptez au matras un vaisseau du même genre, pour former un vaisseau de rencontre (1), placez-le sur un bain de sable très doux (d'autres auteurs disent sur des cendres chaudes), laissez le mélange en digestion pendant 7 à 8 jours ; au bout de ce temps, on peut filtrer la liqueur et la garder dans un flacon bouché à l'émeri (2).

(1) Le rôle de ce vaisseau de rencontre était analogue à celui du chapiteau des alambics en usage aujourd'hui. C'était un récipient froid dans lequel se condensaient les vapeurs du liquide chauffé. Dans la préparation de Rabel, l'appareil était disposé de façon que les vapeurs d'alcool revinssent, après condensation, dans la liqueur sulfurique. C'étaient deux matras réunis par leurs orifices et formant un récipient à peu près clos.

(2) H. Pemberton, Pharmacopée de Londres, 1771, t. II, p. 351.

L'eau de Rabel se préparait alors sans pétales de coquelicot. Il paraît que ce colorant végétal a été ajouté plus tard, dans un but frauduleux, par les droguistes. L'eau de Rabel prend, en effet, une coloration jaune d'or plus ou moins foncée suivant que l'alcool employé contient plus ou moins d'impuretés. Il arrivait souvent que cette liqueur était tout à fait incolore, alors qu'une autre préparation avait donné un produit coloré.

Afin que l'aspect fût toujours le même, quelques droguistes introduisaient dans la liqueur une petite quantité de la matière charbonneuse qui reste comme résidu de la préparation de l'éther.

D'autres eurent l'idée d'introduire des pétales de coquelicot, souvent remplacés par l'orcanette ou la cochenille, et cet usage s'est maintenu jusqu'à notre époque.

D'après Venel (1), Rabel ne serait pas l'auteur de la préparation qui porte son nom ; elle aurait été décrite plus de cent ans avant par Pierre-Marie Caneparius dans son traité *De atramentis cujuscumque generis* (Venise, Deuchinus, 1609).

A l'époque de Rabel, la cour de Louis XIV n'était probablement pas aussi bien renseignée, car la panacée, alors en vogue, fut achetée par le roi, et l'auteur récompensé, malgré ses nombreux détracteurs.

Pendant que Rabel se faisait une réputation à l'aide de son élixir, un concurrent, charlatan comme lui, du nom de Blégnny, vendait un remède vulnéraire qu'il appelait *Médicamentum Traumaticum*. Il obtenait son spécifique en mêlant avec de l'esprit de vin le résidu de la distillation du sulfate ferreux et distillant la liqueur en présence de la limaille de fer. Ce produit était bien différent de l'eau de Rabel ; il pouvait contenir de notables proportions d'éther et

(1) Venel, Précis de matière médicale. Paris, an IX.

peu d'acide sulfurique libre. C'était une modification d'une formule donnée par Angelus Sala.

Beaucoup d'autres préparations et travaux ont vu le jour depuis cette époque. Hoffmann, Pott, Scheele, Rouelle, Fourcroy et Vauquelin, etc., se sont occupés de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Ces recherches avaient surtout pour but de fixer le procédé de préparation de l'éther ordinaire.

Je ne citerai parmi ces travaux que ceux relatifs à l'acide sulfovinique; ils sont les seuls à présenter pour nous un intérêt particulier, à cause de la présence de ce composé dans l'eau de Rabel.

C'est en l'an X que Dabit fut conduit, par ses idées sur l'éthérification, à la découverte de l'acide sulfovinique. Il l'appela acide sulfovineux et le retira des résidus de la préparation de l'éther. Il le regardait comme le résultat de la combinaison d'un acide, intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, avec une huile volatile qu'il pouvait abandonner sous l'action de la chaleur; mais il ne connut pas la formule exacte de ce composé.

Vers 1819, les expériences de Dabit furent reprises par Sertuerner qui trouva dans les résidus de l'éthérification trois acides sulfoviniques.

Vogel nia l'existence de plusieurs acides sulfoviniques; il put préparer directement ce composé avec de l'acide sulfurique et de l'alcool sans production d'éther.

Enfin, Hennel fit l'analyse rigoureuse du sulfovinat de potassium, et établit ainsi la formule de l'acide sulfovinique.

Les résultats donnés par Hennel furent confirmés par Sérullas, Liébig et Wöhler.

L'eau de Rabel conserva sa formule, on fit seulement subir quelques modifications au procédé de préparation.

Le Codex Français (1884) porte:

« *Eau de Rabel* (1).

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| » Acide sulfurique officinal. . . . . | 100 grammes. |
| » Alcool à 90° . . . . .              | 300 —        |
| » Pétales de coquelicot . . . . .     | 4 —          |

» Introduisez l'alcool dans un matras, versez-y l'acide sulfurique par petites quantités et en agitant avec soin le mélange pour répartir uniformément la chaleur. Ajoutez les pétales de coquelicot au liquide refroidi. Laissez macérer pendant quatre jours, filtrez. Conservez dans un flacon à l'émeri.»

En comparant cette formule à l'ancienne, on remarque que les éléments qui entrent aujourd'hui dans la préparation sont parfaitement déterminés : alcool à 90° (auparavant 85°) et *acide sulfurique officinal*, c'est-à-dire de densité 1,842 ou *monohydraté* ; d'autre part, l'action de la chaleur est supprimée, on se contente de la digestion à la température ordinaire.

J'aurai l'occasion de revenir sur cette dernière modification.

---

(1) L'eau de Rabel est souvent appelée *acide sulfurique alcoolisé*, *acide sulfurique dulcifié*, *esprit de vin vitriolique*, *alcool sulfurique*, *alcoolé sulfurique*, *mélange sulfurique acide*, *liqueur de Rabel*, *esprit de Rabel*.

## II.

### Généralités sur l'éthérification.

Quand on traite de l'acide sulfurique par un hydrate métallique, la réaction est, en général, immédiate et complète, c'est-à-dire que l'élément (acide ou base) qui se trouve en plus grande proportion, sature immédiatement et complètement l'élément dont la proportion est moindre; ce dernier disparaît et le sel formé se trouve mélangé avec l'excès du premier.

Si l'on remplace l'hydrate métallique par un hydrate organique tel qu'un alcool, la réaction n'est ni immédiate, ni complète, elle peut même être nulle; de plus, les composés qui prennent naissance sont différents suivant les conditions de l'expérience.

En effet, considérons le mélange d'une partie d'acide sulfurique monohydraté avec trois ou quatre parties d'alcool éthylique contenant très peu d'eau et observons ce qui se produit à diverses températures.

Si le mélange est effectué avec des précautions suffisantes pour que la température reste inférieure à 0°, la combinaison de l'acide avec l'alcool ne se produit pas.

Si la température s'élève sans atteindre le point d'ébullition du mélange, il se forme de l'acide sulfovinique et de l'eau suivant l'équation :



Pour chaque molécule d'acide sulfovinique formé, une molécule d'eau est mise en liberté et le mélange contient alors de l'alcool, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfovinique et de l'eau dont la proportion augmente en même temps que celle de l'acide sulfovinique.

Lorsque cette proportion d'eau sera suffisante, elle s'opposera à la formation de nouvelles quantités d'acide éthyl-sulfurique; de là un certain équilibre où l'action de l'acide sur l'alcool sera compensée par l'action décomposante de l'eau sur l'éther formé.

Si la réaction s'effectue à la température ordinaire, cet équilibre ne sera atteint qu'au bout d'un certain temps.

Elevons maintenant la température du mélange jusqu'à son point d'ébullition, nous pourrions constater que de l'eau et de l'alcool sont éliminés, que la température de l'ébullition s'élève, en même temps la proportion d'acide sulfovinique formé augmente.

Vers  $+ 140^{\circ}$ , les proportions du mélange sont à peu près de cinq parties d'alcool pour neuf parties d'acide sulfurique; une nouvelle réaction s'effectue; l'alcool réagissant sur l'acide sulfovinique régénère l'acide sulfurique et donne de l'éther ordinaire :



L'acide sulfurique régénéré donne avec l'alcool de l'acide sulfovinique et de l'eau qui passe à la distillation en même temps que l'éther.

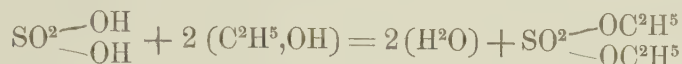
On voit que l'alcool seul disparaît pour donner de l'eau et de l'oxyde d'éthyle. Si l'alcool décomposé n'est pas remplacé, sa proportion diminue dans le mélange et la température d'ébullition s'élève encore.

Vers  $160^{\circ}$ , l'éther cesse de se former et la réaction est

différente. L'acide sulfovinique se décompose en acide sulfurique et éthylène :



Enfin, en même temps que ces diverses réactions, il s'en produit quelques autres secondaires dont la plus importante est la suivante :



aboutissant à la formation du sulfate neutre d'éthyle, connu autrefois sous le nom d'huile douce de vin.

Cet éther neutre se produit en très petite quantité au-dessous de  $+ 100^{\circ}$ . On a constaté qu'il se forme aussi, à la même température, une petite quantité d'éther ordinaire, même lorsque les proportions du mélange sont assez différentes de celles qui correspondent au maximum de production de ce composé.

En résumé, quand on met de l'acide sulfurique et de l'alcool en présence, il peut se produire de l'acide éthylsulfurique, de l'oxyde d'éthyle, de l'éthylène et du sulfate neutre d'éthyle. La formation de ces composés dépend des quantités relatives d'acide et d'alcool, entrant dans le mélange, et surtout de la température à laquelle s'effectue la réaction.

Dans le cas particulier où la température n'atteint pas le point d'ébullition du mélange, la quantité d'acide sulfovinique formé dépend des proportions d'eau, d'alcool et d'acide sulfurique en présence; on atteint plus ou moins vite, dans ce système, un certain équilibre qui ne change pas, tant que les proportions des divers éléments restent les mêmes.

Cet équilibre est appelé **limite** de l'éthérification, et la rapidité avec laquelle on atteint cette limite est la **vitesse** de l'éthérification. Ces deux termes, vitesse et limite, dépendent de causes différentes.

**Vitesse.** — La température est le principal agent ayant une influence sur la vitesse; la dilution exerce aussi une action ainsi que les masses réagissantes.

Berthelot a posé en principe que «les quantités d'acide et d'alcool, qui se combinent à chaque instant, sont proportionnelles aux produits des masses réagissantes, lesquelles diminuent par le fait même de la transformation du système», c'est-à-dire que si les autres conditions restent constantes, la vitesse devra diminuer dans le voisinage de la limite.

**Limite.** — La limite est indépendante de la température; elle dépend uniquement des proportions d'acide libre, d'alcool libre et d'eau qui se trouvent dans le mélange.

Si la réaction se complique de la formation d'éther ordinaire, la limite devra nécessairement changer, car une partie de l'acide sulfurique est régénérée et, par suite, la nouvelle limite sera moins élevée que la première. Cette rétrogradation a été constatée par M. Villiers dans des mélanges concentrés d'acide sulfurique et d'alcool, maintenus longtemps à des températures plus ou moins voisines de leur point d'ébullition.

Berthelot a posé, à propos de la limite, le principe suivant: «dans un système formé d'acide, d'alcool, d'éther neutre et d'eau, suivant des proportions quelconques, la limite de la réaction dépend presque exclusivement des rapports qui existent entre les équivalents de ces divers corps; elle est à peu près indépendante de leur nature individuelle.»

Dans l'eau de Rabel, il se forme non un éther neutre,

mais un éther acide (acide éthylsulfurique) ; on devra donc, dans l'application du principe, considérer comme transformé en éther neutre la moitié seulement de l'acide sulfurique passé à l'état d'acide sulfovinique.

---

III.

Dosage des éléments contenus dans l'eau de Rabel.

D'après les notions qui précèdent, l'eau de Rabel est un mélange d'acide sulfurique libre, d'acide sulfovinique, d'alcool et d'eau, avec des traces d'éther ordinaire et de sulfate neutre d'éthyle.

Dans le dosage des éléments du mélange, je négligerai ces deux derniers corps, qui sont en très faible proportion, et je supposerai que tout l'acide sulfurique entrant en combinaison est transformé en acide sulfovinique.

Le poids d'eau et d'alcool sera déterminé par différence, ce qui réduit à deux le nombre des éléments à établir expérimentalement:

1° Le poids de l'acide sulfurique libre ;

2° Le poids de l'acide sulfovinique.

Un troisième terme devra aussi être déterminé: c'est le poids d'acide sulfurique, employé pour préparer le mélange.

D'après la formule de l'eau de Rabel, ce terme que j'appellerai **acide sulfurique total**, doit être égal au quart du poids de la liqueur. Mais il faudrait, pour cela, que l'acide sulfurique dont on s'est servi fût rigoureusement monohydraté, et que les pesées fussent bien exécutées. Ces deux conditions sont rarement remplies; aussi ne peut-on considérer, comme parfaitement exact, le poids d'acide sulfurique total, calculé d'après la formule de l'eau de Rabel.

Nous avons donc trois termes. La connaissance de deux de ces termes nous permettra de calculer le troisième.

On peut arriver à ce résultat par plusieurs procédés.

*a.* Si dans un poids déterminé du mélange on connaissait le poids d'acide sulfurique libre et le poids d'acide sulfurique transformé en acide sulfovinique (je l'appellerai, pour abrégé, **acide sulfurique combiné**), la somme donnerait le poids d'acide sulfurique total.

*b.* Si l'on connaissait le poids d'acide sulfurique libre et le titre acide de la liqueur, exprimé en acide sulfurique, par différence, on aurait la moitié du poids de l'acide sulfurique combiné.

En effet, le titre acide, c'est-à-dire l'acidité du mélange, est dû à l'acide libre et à l'acide combiné.

La moitié seulement de ce dernier est active, l'autre moitié étant saturée par le radical éthyle ( $C^2H^5$ ). La différence entre le titre acide et l'acide libre ne donnera que la quantité active de l'acide combiné, c'est-à-dire la moitié de cet acide combiné.

*c.* Connaissant le poids d'acide sulfurique total et le titre acide, exprimé en acide sulfurique, la différence donnera la moitié du poids de l'acide combiné.

En effet, en tenant compte de ce qui est dit en (*b*) sur le titre acide, on voit que la différence des deux quantités précédentes exprimera le poids d'acide sulfurique devenu inactif, c'est-à-dire la moitié de l'acide sulfurique combiné.

Ces trois procédés peuvent se mettre sous la forme abrégée suivante:

*a.* Acide libre + acide combiné = acide total.

*b.* Titre acide — acide libre =  $\frac{1}{2}$  acide combiné.

*c.* Acide total — titre acide =  $\frac{1}{2}$  acide combiné.

On pourrait, de ces trois égalités, en déduire plusieurs autres qui constitueraient autant de procédés de dosage;

mais il serait facile de les ramener aux trois cas considérés, et d'ailleurs les termes à déterminer expérimentalement seraient toujours les mêmes.

Examinons quels sont ceux de ces termes que l'expérience nous permettra de calculer le plus exactement.

La détermination directe de l'acide combiné ne m'a pas paru pratique ; je ne l'ai pas essayée.

L'acide libre est assez difficile à doser directement dans les conditions où il se trouve. Le meilleur procédé consiste à le précipiter à l'état de sulfate de baryum. Or, on sait que la précipitation ne s'effectuera nettement et complètement que si la liqueur acide est portée à l'ébullition au moment où l'on ajoute le sel soluble de baryum. Mais alors une partie de l'acide sulfovinique se décompose, donne de l'oxyde d'éthyle et de l'acide sulfurique qui s'ajoute à l'acide libre de la liqueur ; par suite le dosage est trop fort.

On pourrait agir d'une autre façon ; neutraliser exactement la liqueur avec de la potasse ou de l'ammoniaque et chauffer ensuite pour verser le sel de baryum ; ou bien encore neutraliser exactement avec l'hydrate de baryum et attendre que le précipité de sulfate de baryum se réunisse à froid. J'ai essayé ce mode de dosage ; le premier ne m'a pas donné des résultats concordants avec des poids égaux d'une même liqueur. Avec le deuxième, la filtration du précipité de sulfate de baryum était très difficile et occasionnait des erreurs considérables. Je ne pouvais chauffer la liqueur, car elle contient du sulfovinat de baryum ; par l'ébullition, ce sel se décompose en donnant un précipité de sulfate de baryum qui fausse les résultats.

Ces considérations suffisaient pour faire diriger mes recherches dans une autre voie.

Nous pouvons remarquer que les égalités (a) et (b) ne permettent pas d'arriver au résultat cherché, à cause de

l'impossibilité d'établir par l'expérience les deux termes précédents.

Il ne nous reste que l'égalité (c) dans laquelle nous devons déterminer le titre acide et l'acide sulfurique total.

Le premier est établi très exactement et facilement avec une solution titrée d'hydrate de baryum, de calcium ou de strontium.

Après quelques essais, l'hydrate de baryum m'a paru le plus convenable; la solution d'hydrate de baryum étant plus concentrée que celle d'hydrate de calcium, et plus commode à se procurer que celle d'hydrate de strontium.

Les résultats auxquels je suis arrivé dans les nombreux dosages effectués avec cette base, me permettent de considérer comme très exacts les chiffres obtenus.

J'ai pris comme réactif témoin la teinture de tournesol, lorsque l'eau de Rabel à essayer était incolore. Ce réactif était inutile lorsque la liqueur avait conservé suffisamment la teinte rouge que lui donnent les pétales de coquelicot. Cette teinte rouge passe à la couleur feuille morte au moment de la neutralisation.

Enfin, le dernier terme susceptible d'être établi avec exactitude était l'*acide sulfurique total*.

Le procédé de dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum étant le plus exact, c'était évidemment celui que je devais tâcher de réaliser.

Il me fallait pour cela ramener l'acide sulfovinique à l'état d'acide sulfurique.

L'ébullition de la liqueur en présence de l'eau pouvait bien amener une rétrogradation de l'acide sulfovinique, mais la production constante de sulfate neutre d'éthyle dans ces conditions avait pour effet de soustraire une partie de l'acide sulfurique à la précipitation par les sels solubles de baryum;

aussi les nombres obtenus de cette façon sont-ils tout à fait divergents.

La saponification par les hydrates alcalins n'a pas mieux réussi. Ce procédé ne m'a pas donné, avec une même liqueur, des résultats concordants.

Le dédoublement de l'acide sulfovinique en acide sulfurique et en alcool ou dérivés de l'alcool, semblait réalisable par l'ébullition en présence des chlorures, des bromures, des iodures ou des cyanures alcalins. Mais la transformation en sulfate alcalin et en chlorure, bromure, iodure ou cyanure d'éthyle n'est jamais complète; j'ai constaté qu'il se forme un peu de sulfate neutre d'éthyle et d'autres composés dont le mélange était désigné autrefois sous le nom d'huile douce de vin. Ces combinaisons s'effectuent d'une façon constante, car le mélange charbonne toujours quand on l'évapore à sec.

La présence du carbone libre amène la réduction d'une partie de l'acide sulfurique; de l'anhydride sulfureux se dégage et le dosage est trop faible. C'est alors que, pour éviter la réduction de l'acide sulfurique, j'ai songé à l'emploi d'un sel oxydant.

L'azotate de potassium m'a parfaitement réussi.

Quand on chauffe de l'eau de Rabel avec un poids égal d'azotate de potassium et un peu d'eau pour le dissoudre, l'acide sulfurique libre donne avec l'azotate de potassium du sulfate acide de potassium et de l'acide azotique qui devient libre. Celui-ci donne avec l'alcool des éthers nitreux et nitriques dont on constate la production à leur odeur particulière.

Dès que la solution est assez concentrée, des vapeurs nitreuses apparaissent; l'oxydation est vive, la réaction continue même sans le secours de la chaleur.

Dès que l'activité du phénomène paraît se ralentir, on chauffe encore quelques instants; la production de vapeurs

nitreuses diminue et cesse complètement lorsque la liqueur est évaporée à sec.

Si l'on chauffe ce résidu sec, on peut le faire entrer en fusion grâce à l'excès d'azotate de potassium qu'il contient. Les vapeurs nitreuses reparaissent, sont très abondantes au moment de la fusion et finissent par disparaître complètement.

Le phénomène présente donc deux périodes bien nettes de production de vapeurs nitreuses. La première est due à l'oxydation du radical ( $C^2H^5$ ) de l'acide sulfovinique et des autres produits organiques qui ont pu se former pendant l'ébullition ; la seconde, à la décomposition à haute température de l'acide azotique mis en liberté par la transformation du sulfate acide de potassium en sulfate neutre.

Il était important de préciser à quel moment la décomposition de l'acide sulfovinique était complète.

Je l'ai établi assez nettement dans l'expérience suivante.

J'ai pris six échantillons d'une même eau de Rabel, j'ai additionné chacun d'eux d'un même poids d'azotate de potassium. Trois échantillons ont été évaporés à sec sans arriver au point de fusion de l'azotate de potassium. Après refroidissement, j'ai dosé dans chacun d'eux les sulfates à l'état de sulfate de baryum. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| Quantités d'eau de Rabel pour les essais. | Poids de $SO^4Ba$ donné par ces quantités. | Poids de $SO^4Ba$ rapporté à un gr. d'eau de Rabel. | $SO^4H^2$ déduit. |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|
| 1920 milligr.                             | 1109 milligr.                              | 577 milligr., 6                                     | 242 milligr., 9   |
| 1930 —                                    | 1105 —                                     | 572 — , 5                                           | 240 — , 8         |
| 1930 —                                    | 1110 —                                     | 575 — , 1                                           | 241 — , 9         |
|                                           |                                            | Moyenne...                                          | 241 — , 8         |

Les trois autres échantillons ont été évaporés à sec, chauffés au-delà du point de fusion de l'azotate de potassium jusqu'à la disparition complète des vapeurs nitreuses.

J'ai obtenu les résultats donnés dans le tableau ci-dessous :

| Quantités d'eau<br>de Rabel<br>pour les essais. | Poids de $\text{SO}^4\text{Ba}$<br>donné<br>par ces quantités. | Poids de $\text{SO}^4\text{Ba}$<br>rapporté à un gr.<br>d'eau de Rabel. | $\text{SO}^4\text{H}^2$<br>déduit. |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1917 milligr.                                   | 1107 milligr.                                                  | 577 milligr., 5                                                         | 242 milligr., 9                    |
| 1917 —                                          | 1104                                                           | 575 — , 9                                                               | 242 — , 2                          |
| 1927 —                                          | 1103 —                                                         | 572 — , 3                                                               | 240 — , 7                          |
|                                                 |                                                                | Moyenne...                                                              | 241 — , 9                          |

Les deux moyennes peuvent être considérées comme étant identiques, d'où je peux conclure que tout l'acide sulfovinique est transformé en sulfate alcalin avant que le mélange ait atteint le point de fusion de l'azotate de potassium.

Un dernier point à établir était la proportion d'azotate de potassium à ajouter. Après quelques tâtonnements, j'ai constaté qu'il suffisait d'ajouter au poids d'eau de Rabel pris pour l'essai, un poids égal d'azotate de potassium. Avec cette proportion j'ai pu, dans tous les essais, maintenir le résidu sec en fusion, ce qui ne pouvait avoir lieu que grâce à un excès d'azotate de potassium.

Enfin, après ces diverses recherches, je me suis arrêté au procédé suivant pour doser les éléments entrant dans la composition de l'eau de Rabel.

**1° Titre acide.** — Je prends un poids connu (environ deux grammes) d'eau de Rabel; je fais avec cette quantité

un essai acidimétrique à l'aide d'une solution titrée d'hydrate de baryum, en suivant les principes énumérés dans les ouvrages spéciaux; j'exprime le titre acide en acide sulfurique, en le rapportant à cent parties d'eau de Rabel.

Le tableau suivant donne quelques nombres obtenus par ce procédé, avec une eau de Rabel:

| POIDS<br>de liqueur employée. | TITRE<br>acidimétrique en $\text{SO}^4\text{H}^2$ . | $\text{SO}^4\text{H}^2$<br>déduit pour 100. |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1913 milligr.                 | 377 milligr., 8                                     | 19, 8                                       |
| 1920 —                        | 378 — , 3                                           | 19, 7                                       |
| 1912 —                        | 377 — , 7                                           | 19, 8                                       |
| 1922 —                        | 379 — , 5                                           | 19, 7                                       |
| 1910 —                        | 377 — , 1                                           | 19, 7                                       |
|                               |                                                     | Moyenne.. 19,74                             |

On peut remarquer que le maximum d'écart avec la moyenne diffère peu de  $\frac{1}{200}$ .

**2° Acide sulfurique total.** — A un poids connu d'eau de Rabel (environ deux grammes) j'ajoute un poids égal (deux grammes) d'azotate de potassium pur et deux ou trois centimètres cubes d'eau. J'évapore le mélange à sec et je chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il entre en fusion. Après refroidissement, je dissous ce résidu dans quelques centimètres cubes d'eau et je dose les sulfates à l'état de sulfate de baryum, en observant toutes les précautions indiquées par les auteurs à propos de ce dosage. Je rapporte la pro-

portion d'acide sulfurique trouvé à cent parties d'eau de Rabel.

Les résultats ci-dessous, obtenus avec une eau de Rabel, permettent d'apprécier l'exactitude de ce procédé :

| POIDS<br>de liqueur employée. | Poids de sulfate<br>de baryum obtenu. | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> total<br>déduit pour 100. |
|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1927 milligr.                 | 1070 milligr.                         | 23,3                                                     |
| 1950 —                        | 1083 —                                | 23,4                                                     |
| 1917 —                        | 1066 —                                | 23,4                                                     |
| 1937 —                        | 1081 —                                | 23,5                                                     |
| 1935 —                        | 1079 —                                | 23,4                                                     |
|                               |                                       | Moyenne.. 23,4                                           |

On voit que les écarts les plus grands avec la moyenne ne dépassent pas  $\frac{1}{200}$ .

**3° Acide sulfovinique.** — D'après ce qui a été dit, la différence entre les deux nombres trouvés dans les opérations précédentes, sera la moitié du poids d'acide sulfurique combiné dans cent parties d'eau de Rabel; en multipliant cette différence par 2 nous aurons le poids d'acide sulfurique combiné, c'est-à-dire transformé en acide sulfovinique. Nous en déduirons le poids de l'acide sulfovinique en considérant qu'une molécule (98) d'acide sulfurique donne une molécule (126) d'acide sulfovinique; ou bien il suffira de multiplier par  $\frac{18}{7}$  la différence de poids trouvée entre le titre acide et l'acide sulfurique total.

**4° Acide sulfurique libre.** — L'égalité (b).

Titre acide — acide libre =  $\frac{1}{2}$  acide combiné.

nous donne :

Titre acide —  $\frac{1}{2}$  acide combiné = acide libre.

Si nous remplaçons dans cette expression ( $\frac{1}{2}$  acide combiné) par sa valeur tirée de l'égalité (c) nous avons :

Titre acide — [acide total — titre acide] = acide libre  
ou  $2$  titre acide — acide total = acide libre.

Nous aurons donc le poids d'acide sulfurique libre contenu dans 100 parties d'eau de Rabel, en retranchant le poids d'acide sulfurique total trouvé pour 100 parties de liqueur, du double du titre acide de cette même quantité.

**5° Eau et alcool.** — Le poids d'eau et d'alcool sera déterminé par différence, en retranchant de 100 parties, la somme des poids trouvés pour l'acide libre et l'acide sulfovinique.

Il est d'ailleurs facile de calculer les poids respectifs d'eau et d'alcool absolu contenus dans 100 parties d'eau de Rabel.

Nous savons que cette liqueur a été obtenue par le mélange de 25 parties d'acide sulfurique monohydraté avec 75 parties d'alcool à 90°.

L'eau contenue dans le mélange peut provenir :

1° De ce que l'acide sulfurique employé n'est pas rigoureusement monohydraté;

2° De ce que l'alcool à 90° contient en poids 14,25, soit  $b$ , d'eau p. 100 (1);

3° De la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool.

La somme  $S$  de ces trois quantités donnera la proportion d'eau p. 100.

Déterminons ces quantités :

(1) Wurtz, Dictionnaire de chimie. Alcoométrie.

1° Si l'acide sulfurique n'est pas monohydraté, le dosage de l'acide sulfurique total donnera, pour 100 parties, un nombre  $p$  inférieur à 25. Donc  $25 - p$  sera le poids d'eau introduite avec l'acide sulfurique dans 100 parties d'eau de Rabel;

2° D'après les tables, 100 d'alcool à 90° contiennent 14,25 ou  $b$  parties d'eau, ce qui donne pour 75 d'alcool à 90°  $\frac{75, b}{100}$  d'eau;

3° L'équation  $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{C}^2\text{H}^5, \text{OH} = \text{H}^2\text{O} + \text{SO}^4\text{H} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$  nous montre qu'à la formation d'une molécule (126) d'acide sulfovinique, correspond la mise en liberté d'une molécule (18) d'eau.

Donc, si  $m$  est la quantité d'acide sulfovinique formé dans 100 parties de liqueur,  $\frac{18, m}{126}$  sera le poids d'eau mise en liberté dans la réaction.

La quantité S d'eau contenue dans 100 parties d'eau de Rabel sera :

$$S = (25 - p) + \frac{75, b}{100} + \frac{18, m}{126}$$

ou  $S = 25 - p + \frac{3}{4} b + \frac{m}{7}.$

La proportion d'alcool absolu sera calculée d'une façon analogue.

Le poids P d'alcool contenu dans le mélange sera égal au poids d'alcool employé moins le poids d'alcool combiné.

Or, on a employé 75 parties d'alcool à 90°. Sachant que 100 parties d'alcool à 90° contiennent, en poids, 85,75 ou  $a$  d'alcool absolu, on en déduit que l'on a introduit dans le mélange  $\frac{75, a}{100}$  d'alcool absolu.

D'autre part, l'équation précédente nous montre que pour la formation d'une molécule (126) d'acide sulfovinique, une molécule (48) d'alcool entre en combinaison. Si  $m$  est la

quantité d'acide sulfovinique formé dans 100 parties de  
liqueur,  $\frac{48, m}{126}$  sera la quantité d'alcool combiné; d'où:

$$P = \frac{75 a}{100} - \frac{48 m}{126}$$

ou  $P = \frac{3}{4} \cdot a - \frac{8}{24} \cdot m.$

Comme vérification, la somme des quantités trouvées pour  
l'acide sulfurique libre, l'acide sulfovinique, l'eau et l'alcool  
devra être égale à 100.

Prenons un exemple:

J'ai obtenu au moment de la limite de l'une des liqueurs  
étudiées:

|                                              |              |
|----------------------------------------------|--------------|
| Acide sulfurique total.....                  | 23, 6        |
| Titre acide en $\text{SO}^4\text{H}^2$ ..... | 16, 4        |
| D'autre part:                                | $a = 85, 75$ |
|                                              | $b = 14, 25$ |

On déduit de ces données que 100 parties de cette eau de  
Rabel contiennent:

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Acide sulfovinique ou $m$ ..... | 18, 5 |
| Acide sulfurique libre.....     | 9, 2  |
| Eau.....                        | 14, 9 |
| Alcool .....                    | 57, 3 |
|                                 | <hr/> |
|                                 | 99, 9 |

Au cas où l'alcool employé aurait un titre différent de 90°  
et inconnu, ces calculs deviendraient impossibles.

IV.

Étude de l'éthérification dans l'eau de Rabel.

L'application du procédé décrit précédemment m'a permis :

1° De déterminer la vitesse et la limite de l'éthérification à la température ordinaire ;

2° A la température d'ébullition du mélange ;

3° De déterminer l'action de la lumière directe du soleil ;

4° D'établir l'influence de la couleur des vases où l'on conserve l'eau de Rabel, et des matières colorantes qui entrent dans sa composition ;

5° D'étudier les modifications qu'éprouve l'eau de Rabel sous l'influence du temps ;

6° D'étudier deux autres mélanges d'alcool et d'acide sulfurique employés en pharmacie : l'élixir acide de Dippel et l'élixir acide de Haller.

**Vitesse et limite à la température ordinaire.—**

J'ai préparé, en mars, de l'eau de Rabel d'après la formule du Codex et avec les précautions nécessaires pour que la température ne s'élevât pas, pendant le mélange, au-dessus de  $+ 25^{\circ}$ . Je me suis assuré en outre que les corps employés (acide sulfurique et alcool) étaient parfaitement purs.

La quantité d'acide sulfurique neutralisé pour 100 a été :

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Immédiatement après le mélange. | 0,4     |
| 19 jours                        | — . 1,0 |
| 35 jours                        | — . 1,7 |
| 1 mois 28 jours                 | — . 2,5 |
| 2 mois 26 jours                 | — . 3,6 |
| 3 mois 15 jours                 | — . 4,5 |
| 3 mois 28 jours                 | — . 5,2 |
| 5 mois 4 jours                  | — . 7,2 |
| 5 mois 16 jours                 | — . 7,2 |
| 6 mois 27 jours                 | — . 7,2 |

Ces nombres qui, multipliés par  $\frac{18}{7}$  donneraient la quantité d'acide sulfovinique formé, sont toujours la moyenne de plusieurs expériences.

Pour un second mélange préparé en juin, avec les mêmes précautions que le premier, la quantité d'acide sulfurique neutralisée pour 100 a été :

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Immédiatement après le mélange. | 0,5      |
| 2 jours                         | — . 0,6  |
| 5 jours                         | — . 0,8  |
| 7 jours                         | — . 1,0  |
| 9 jours                         | — . 1,4  |
| 16 jours                        | — . 2,0  |
| 19 jours                        | — . 2,2  |
| 26 jours                        | — . 2,75 |
| 1 mois                          | — . 3,3  |
| 1 mois 4 jours                  | — . 3,7  |
| 1 mois 25 jours                 | — . 5,3  |
| 2 mois 9 jours                  | — . 7,1  |
| 3 mois 22 jours                 | — . 7,1  |

Si l'on construit, pour chaque série d'expériences, à l'aide de ces résultats, la courbe de l'éthérification, en prenant pour

abscisses le temps et pour ordonnées la quantité d'acide sulfurique neutralisé, on trouve :

1° Que la courbe de la première série d'expériences se rapproche beaucoup d'une ligne droite, se relevant un peu vers la fin de l'éthérification correspondant aux mois de juin et de juillet ;

2° Que celle de la seconde série est très sensiblement une ligne droite.

La température moyenne du laboratoire où étaient placées les liqueurs mises en expériences était notée chaque jour.

Les moyennes sont pour Mars  $+13^{\circ}$  ; Avril  $+13^{\circ}$  ; Mai  $+15^{\circ}$  ; Juin  $+20^{\circ}$  ; Juillet et Août  $+24^{\circ}$ .

D'après les courbes précédentes, la marche de l'éthérification a donc été plus rapide, pour la première liqueur, dans les mois de Juin et Juillet que dans les mois précédents où la température était moins élevée ; pour la seconde, où la température a subi peu de variations, elle est restée à peu près uniforme.

D'après ces résultats, la vitesse ne paraît pas soumise à l'action des masses réagissantes dont il est question dans le principe énoncé précédemment. Mais si l'on considère : 1° que la principale condition qui influe sur la vitesse est la température ; 2° que les quantités d'acide et d'alcool qui se combinent sont une petite fraction des masses en présence et que par suite le changement de la valeur absolue de ces masses est insensible, on comprendra comment l'action de la température est seule manifeste et comment l'action inverse due à la diminution des masses réagissantes est insensible.

Les deux expériences conduisent d'ailleurs au même nombre 7, 2 qui peut être considéré comme représentant la limite de l'éthérification dans l'eau de Rabel ; par suite cette liqueur pourrait contenir au plus 18,5 d'acide sulfovinique pour 100.

La vitesse avec laquelle on atteint cette limite est fonction de la température. Si deux mois suffisent pendant l'été pour l'atteindre, il faut un temps plus que double pendant l'hiver. Si la température est constante, les quantités d'acide sulfovinique formé sont proportionnelles au temps.

J'ai indiqué que les liqueurs sur lesquelles ont porté les expériences précédentes étaient préparées en évitant, autant que possible, l'élévation de la température. Le Codex ne prescrit pas cette précaution; il indique simplement de «*verser l'acide sulfurique par petites quantités et en agitant avec soin le mélange pour répartir uniformément la chaleur.*»

Il était important de rechercher si les liqueurs obtenues en se conformant à ces prescriptions, auraient atteint la limite immédiatement après le mélange.

J'ai préparé plusieurs liqueurs dans ces conditions; pendant l'opération, les mélanges sont arrivés à des températures variant de  $+50^{\circ}$  à  $+60^{\circ}$ , et les proportions d'acide sulfurique neutralisé, après refroidissement, étaient comprises entre 1 et 1,5 pour 100, ce qui correspond à la formation de quantités d'acide sulfovinique variant de 2,6 à 3,9 pour 100 de liqueur.

La marche ultérieure de l'éthérification a été du reste la même que pour les mélanges effectués au-dessous de  $+25^{\circ}$ ; les liqueurs ont mis, pour atteindre leur limite 7,2, un peu moins de deux mois en été, et environ quatre mois en hiver.

## **2° Vitesse et limite à la température d'ébullition.**

— La température d'ébullition de l'eau de Rabel est  $+83^{\circ}$ . Pour déterminer l'influence de ces conditions de température, j'ai porté et maintenu à l'ébullition dans un bain à  $+100^{\circ}$  pendant des temps variables, une certaine quantité de l'une des liqueurs précédentes.

Afin d'éviter toute perte d'alcool, le ballon où je faisais l'expérience était surmonté d'un réfrigérant ascendant parcouru par un courant d'eau froide.

Avant l'expérience, la quantité d'acide sulfurique neutralisé pour cent, était. . . . . 0,6

Après 15' d'ébullition. . . . . 6,2

— 30' — . . . . . 7,0

— 45' — . . . . . 7,2

— 1 heure — . . . . . 7,1

— 2 heures — . . . . . 7,2

La limite 7.2 reste donc la même à l'ébullition qu'à la température ordinaire, mais elle est atteinte dans une demi-heure.

**3° Action de la lumière directe du soleil.**— J'avais exposé au soleil une partie des liqueurs préparées en mars et en juin, dans des vases incolores et dans d'autres entourés de papier noir.

Dans tous les vases et pour les deux liqueurs, la quantité maxima d'acide sulfurique neutralisé pour cent a encore été 7,2. La liqueur exposée en mars a atteint cette limite en cent jours; la deuxième en 38 jours.

La limite reste donc la même dans tous les cas, la vitesse seule est différente.

Elle est plus considérable pour les liqueurs exposées au soleil que pour les premières conservées à la lumière diffuse, et plus grande en juin et juillet que dans les mois précédents. Ces faits s'expliquent facilement si l'on considère que les liqueurs exposées au soleil ont subi des températures plus élevées que les liqueurs placées à la lumière diffuse; d'autre part, ces températures étaient plus élevées en juin et juillet qu'en avril.

**4° Influence des matières colorantes et de la couleur des vases.** — J'ai distribué de l'eau de Rabel colorée et incolore dans des flacons bleus, jaunes, noirs et incolores. J'ai étudié parallèlement l'éthérification dans ces divers échantillons, la vitesse et la limite ont été les mêmes dans tous. Je n'ai pu constater qu'une altération plus ou moins avancée de la matière colorante des liqueurs additionnées de pétales de coquelicot. La décoloration, après une période de six mois, était considérable dans les vases incolores, moins avancée dans les flacons bleus, peu sensible dans les jaunes et nulle dans les noirs.

Ces différences étaient surtout sensibles dans la série de vases exposés au soleil.

**5° Eau de Rabel ancienne.** — Mes expériences ne portant que sur des liqueurs préparées depuis sept mois, on pouvait se demander si la quantité maxima d'acide sulfovinique ne varierait pas dans un temps plus long, c'est-à-dire si la production de petites quantités d'éther ordinaire ne donnerait pas une deuxième limite.

Pour examiner cette question, je me suis procuré de l'eau de Rabel dans diverses officines. D'après les renseignements recueillis auprès des pharmaciens, la date de la préparation des liqueurs dont j'ai pu disposer remonte à une époque variant de un à cinq ans.

Après l'analyse, j'ai classé ces liqueurs d'après la proportion d'acide sulfurique total qu'elles renferment. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

| Liqueurs<br>analysées | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> total<br>pour 100. | Titre acide en<br>SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup><br>pour 100. | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> neutralisé<br>pour 100. | Acide<br>sulfovinique<br>formé pour 100. |
|-----------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1                     | 21,9                                              | 15,2                                                          | 6,7                                                    | 17,2                                     |
| 2                     | 22,6                                              | 15,8                                                          | 6,8                                                    | 17,5                                     |
| 3                     | 22,8                                              | 16,9                                                          | 5,9                                                    | 15,2                                     |
| 4                     | 23,0                                              | 18,0                                                          | 5,0                                                    | 12,9                                     |
| 5                     | 23,2                                              | 18,6                                                          | 4,6                                                    | 11,8                                     |
| 6                     | 23,8                                              | 19,3                                                          | 4,5                                                    | 11,6                                     |
| 7                     | 23,9                                              | 16,8                                                          | 7,1                                                    | 18,2                                     |
| 8                     | 24,0                                              | 17,7                                                          | 6,3                                                    | 16,2                                     |
| 9                     | 24,1                                              | 18,0                                                          | 6,1                                                    | 15,7                                     |
| 10                    | 24,3                                              | 18,9                                                          | 5,4                                                    | 13,9                                     |
| 11                    | 24,5                                              | 19,0                                                          | 5,5                                                    | 14,1                                     |
| 12                    | 24,7                                              | 19,4                                                          | 5,3                                                    | 13,6                                     |
| 13                    | 24,9                                              | 20,8                                                          | 4,1                                                    | 10,5                                     |
| 14                    | 25,6                                              | 20,4                                                          | 5,2                                                    | 13,4                                     |
| 15                    | 26,1                                              | 18,5                                                          | 7,6                                                    | 19,5                                     |
| 16                    | 26,2                                              | 18,5                                                          | 7,7                                                    | 19,8                                     |
| 17                    | 27,5                                              | 23,5                                                          | 4,0                                                    | 10,3                                     |
| 18                    | 30,5                                              | 23,5                                                          | 7,0                                                    | 18,0                                     |
| 19                    | 36,6                                              | 30,3                                                          | 6,3                                                    | 16,2                                     |

En prenant toutes les liqueurs dont la proportion d'acide sulfurique total se rapproche le plus de celle de l'eau de Rabel que j'ai préparée, on trouve que sur treize échantillons (du N° 2 au N° 14) la moyenne d'acide sulfurique disparu

est 5,5 pour cent, correspondant à 14,1 d'acide sulfovinique formé.

D'après ces résultats une deuxième limite, inférieure à la première, serait atteinte à la température ordinaire dans un temps plus ou moins long, c'est-à-dire qu'il se produit avec le temps une rétrogradation. Il est assez curieux de retrouver à propos d'un mélange aussi étendu que l'eau de Rabel et à la température ordinaire, un fait constaté par M. Villiers pour des mélanges concentrés et soumis à des températures assez élevées.

**6° Élixirs acides de Dippel et de Haller.** — On fait quelquefois usage en pharmacie de deux autres liqueurs analogues à l'eau de Rabel.

Bien qu'elles ne soient pas inscrites au Codex, j'ai déterminé la vitesse et la limite de l'éthérification dans ces préparations.

1° « *Elixir acide de Dippel.*

|                                                   |   |
|---------------------------------------------------|---|
| » Acide sulfurique à 66° B <sup>e</sup> . . . . . | 1 |
| » Alcool à 90° . . . . .                          | 5 |
| » Grains de kermès {                              | 2 |
| » Safran {                                        |   |

» Faites digérer à une douce chaleur pendant quelques jours et décantez. »

Si l'on prépare ce mélange avec assez de précautions pour éviter l'élévation de la température, le produit obtenu met, à la température ordinaire, près de dix mois pour atteindre sa limite d'éthérification, qui correspond à la neutralisation de 5 d'acide sulfurique pour 100 de liqueur ou à la formation de 13 parties d'acide sulfovinique.

Si l'on fait digérer à une douce chaleur pendant quelques

jours, ainsi qu'il est indiqué dans la préparation, cette limite est atteinte dans 2 ou 3 jours. Le résultat dépend d'ailleurs de la température à laquelle le mélange est maintenu et l'éthérification est d'autant plus rapide que cette température est plus élevée.

A la température d'ébullition de la liqueur,  $+ 81^{\circ}$ , la limite est atteinte en moins de deux heures.

Comme pour l'eau de Rabel, les substances ajoutées pour colorer la liqueur n'ont pas d'influence sensible sur l'éthérification.

On peut calculer la proportion des éléments contenus dans 100 parties d'élixir de Dippel par le procédé indiqué à propos de l'eau de Rabel.

100 parties de liqueur ont donné :

|                                              |       |
|----------------------------------------------|-------|
| Acide sulfurique total.....                  | 15,2  |
| Titre acide en $\text{SO}^4\text{H}^2$ ..... | 10,2  |
| D'autre part $a =$                           | 85,75 |
| $b =$                                        | 14,25 |

On déduit de ces données :

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Acide sulfovinique .....    | 13,0        |
| Acide sulfurique libre..... | 5,2         |
| Eau.....                    | 15,1        |
| Alcool.....                 | 66,9        |
|                             | <hr/> 100,2 |

## 2° « Elixir acide de Haller.

|                                                          |                                        |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| » Acide sulfurique à $66^{\circ} \text{B}^{\text{é}}$ .. | } $\text{a} \overline{\text{a}}$ P. E. |
| » Alcool à $90^{\circ}$ .....                            |                                        |

» Opérez comme pour l'eau de Rabel. »

La limite pour l'élixir de Haller correspond à une neutralisation de 12,1 d'acide sulfurique pour 100.

Si le mélange est effectué en évitant l'élévation de la tem-

pérature, la liqueur atteint sa limite en 6 jours à une température moyenne de  $+ 25^{\circ}$ .

Si l'on fait le mélange en opérant comme pour l'eau de Rabel, la température s'élève à  $+ 85^{\circ}$  ou  $+ 90^{\circ}$  et la liqueur arrive tout de suite à la limite.

Enfin, à  $+ 100^{\circ}$ , elle est atteinte dans moins d'un quart d'heure.

Cette liqueur, examinée quatre mois après la préparation, était encore à la même limite.

La composition de l'élixir de Haller sera déterminée comme celle des mélanges précédents.

Les dosages ont donné pour 100 parties de liqueur :

|                                              |       |
|----------------------------------------------|-------|
| Acide sulfurique total.....                  | 45,8  |
| Titre acide en $\text{SO}^4\text{H}^2$ ..... | 33,7  |
| On sait que $a =$                            | 85,75 |
| $b =$                                        | 14,25 |

On en déduit :

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| Acide sulfovinique.....     | 31,1  |
| Acide sulfurique libre..... | 21,6  |
| Eau.....                    | 16,0  |
| Alcool.....                 | 31,0  |
|                             | <hr/> |
|                             | 99,7  |

La température d'ébullition de cette liqueur est  $+ 114^{\circ}$ .

---

V.

Conclusions.

Le procédé que j'ai indiqué, pour doser exactement les divers éléments contenus dans l'eau de Rabel, m'a conduit aux conclusions suivantes :

1° La limite de l'éthérification dans l'eau de Rabel correspond à la neutralisation de 7,2 d'acide sulfurique ou à la formation de 18,5 d'acide sulfovinique pour 100 parties de liqueur.

2° La vitesse avec laquelle le mélange atteint cette limite est fonction de la température; il faut environ deux mois en été et un temps plus que double en hiver. Au minimum, deux mois sont donc nécessaires pour que la liqueur ait une composition constante.

3° A la température d'ébullition de l'eau de Rabel,  $+83^{\circ}\text{C.}$ , la limite est atteinte dans moins de demi-heure.

4° Pour avoir tout de suite une liqueur à la limite, le mode de préparation de l'eau de Rabel doit être modifié de la façon suivante : après avoir fait le mélange d'acide sulfurique et d'alcool, maintenir la liqueur à l'ébullition au bain-marie pendant une demi-heure, en prenant les précautions indiquées précédemment pour éviter les pertes d'alcool.

5° La lumière directe du soleil n'a d'influence ni sur la limite, ni sur la vitesse. Il en est de même des substances que l'on ajoute pour colorer la liqueur.

6° Une rétrogradation se produit avec le temps dans la

liqueur qui atteint, au bout de plusieurs années, une deuxième limite intérieure à la première.

Pour éviter les effets de cette rétrogradation, il serait bon de ne préparer à chaque opération que la quantité de liqueur employée dans le courant de l'année, la rétrogradation étant insensible dans ce laps de temps.

7° L'eau de Rabel doit être conservée dans des vases noirs ou à l'obscurité, si l'on veut éviter l'altération de la matière colorante.

8° La limite de l'éthérification dans l'élixir acide de Dippel, correspond à la neutralisation de cinq parties d'acide sulfurique pour 100 de liqueur.

Les mélanges, préparés en évitant l'élévation de température, mettent à peu près dix mois pour atteindre la limite. Si le mélange est maintenu à une douce chaleur, comme on l'indique dans la préparation, la liqueur arrive à la limite en deux ou trois jours. A la température de l'ébullition ( $+ 81^{\circ}$  c.), ce point est atteint en deux heures.

9° Dans l'élixir acide de Haller, la limite correspond à la neutralisation de 12,1 d'acide sulfurique pour 100 de liqueur.

Cette limite est atteinte en six jours dans les mélanges préparés au-dessous de  $+ 25^{\circ}$  c.; immédiatement après l'opération, quand on opère comme pour l'eau de Rabel, et en moins d'un quart d'heure à  $+ 100^{\circ}$  c.

10° De la comparaison des résultats précédents il résulte, que la vitesse d'éthérification est d'autant plus grande et la limite d'autant plus élevée, que la proportion d'acide sulfurique est plus considérable et la dilution moindre.

---

## VI.

### Impuretés et falsifications.

L'eau de Rabel doit être préparée avec de l'acide sulfurique pur et de l'alcool rectifié. Si ces deux corps ne remplissent pas les conditions énoncées, la liqueur obtenue par leur mélange renfermera toutes les matières étrangères pouvant se trouver dans l'acide sulfurique et l'alcool.

L'eau de Rabel, préparée avec de l'acide sulfurique du commerce, donne souvent un dépôt blanc constitué par du sulfate de plomb que contenait l'acide sulfurique. L'alcool précipite ce sel au moment du mélange.

On ajoute quelquefois à l'acide sulfurique du commerce, un peu de sulfate de sodium pour augmenter sa densité. Ce sel pourra se trouver dans l'eau de Rabel; on le reconnaît en évaporant à sec une certaine quantité de cette liqueur, le sulfate de sodium reste comme résidu.

L'alcool de vin est souvent remplacé dans la préparation de l'eau de Rabel par des alcools de grains, de betterave, de pomme de terre, etc. Il sera possible de déceler la présence de ces produits en utilisant l'observation suivante :

J'ai constaté en étudiant les eaux de Rabel anciennes, que quelques-uns de ces produits donnent, quand on les neutralise avec de l'hydrate de baryum, une odeur très nette de fraise ou d'alcool amylique. La première est due à la présence, dans la liqueur, d'un peu d'éther amylacétique; la seconde, à la présence d'alcool amylique; ce qui suffit pour accuser la présence d'alcools étrangers.

Un procédé analogue a été imaginé par Molner (1858) pour l'essai des liquides alcooliques afin de reconnaître leur origine. Il consiste à ajouter de la potasse au liquide suspect; concentrer la liqueur et verser ensuite une quantité déterminée d'acide sulfurique, l'odeur caractéristique ne tarde pas à se développer (1).

Il est bon de remarquer que les eaux de Rabel préparées avec des alcools de betterave, de grains, etc., n'ont pas l'odeur éthérée agréable des liqueurs obtenues avec l'alcool de vin.

Une falsification que l'on rencontre quelquefois dans les produits achetés chez les droguistes, consiste dans l'introduction d'une proportion d'acide sulfurique plus considérable que celle indiquée par le Codex.

C'est probablement dans le but de rendre le produit plus lourd et de faire payer comme alcool l'excès d'acide sulfurique.

Il sera possible de découvrir cette fraude en dosant l'acide sulfurique total dont la proportion ne devra pas dépasser 25 p. 100.

(1) A. Chevallier et Er. Baudrimont. — Dict. des Falsifications.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :  
Montpellier, le 22 janvier 1887  
*Le Recteur de l'Académie,*  
Correspondant de l'Institut,  
G. CHANCEL.

Vu :  
*Pour le Directeur en congé,*  
J.-E. PLANCHON.

## LISTE DES PRÉPARATIONS.

---

Eau de Rabel

Elixir acide de Dippel.

Elixir acide de Haller.

Acide sulfurique pur.

Alcool rectifié.

Hydrate de baryum.

Azotate de potassium pur. .

Solution titrée d'acide sulfurique.

Sulfovinat de sodium.

---

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

---

- Caneparius.** — De atramentis cujuscumque generis (Edit. 1619), descript. 6, cap. 18.
- Crollius.** — Basilica chimica (Edit. de Genève 1635), p. 224.
- Moïse Charras.** — Pharmacopée royale galénique et chimique (Paris 1676), p. 876.
- Angeli Salœe Opera.** — 1682. Anatom. vitrioli, Tract. primus, cap. 12.
- Nicolas Lemery.** — Pharmacopée universelle (Paris 1697). Dulcification de l'esprit de vitriol, p. 384.
- Juncker.** — De acidis dulcificatis (Halœ 1743).
- Cartheuser.** — De dulcificatione spirituum acidorum mineralium (Frankfurt 1743).
- Büchner.** — De dulcificatione acidorum (Halœ 1746).
- Quincy.** — Pharmacopée universelle raisonnée (Paris 1749), p. 114 et 430.
- Juncker.** — Éléments de chimie, traduits du latin, 2<sup>me</sup> édit. (Paris 1757), t. v, p. 110.
- Pott.** — Dissertation sur l'acide vitriolique vineux (sect. 12).  
— Pharmacopea spagyrica. Lib. 2. cap. 10.
- Pemberton.** — Pharmacopée du collège royal des médecins de Paris (Paris 1761), t. II, p. 351.
- Daniele Wilhelmo Trillero.** — Dispensatorium pharmaceuticum universale (Frankfurt 1764), p. 709.
- Macquer.** — Dictionnaire de chimie (Paris 1777), t. I, p. 521.  
— Éléments de chimie pratique, t. II, p. 295.
- Dabit.** — Mémoire sur l'éther (*Ann. de chim.*, an 8, 1<sup>re</sup> série, t. XXXIV, p. 289).
- Venel.** — Précis de matière médicale (Paris an 9), p. 416.
- Dabit.** — Recherches sur un nouvel état de l'acide sulfurique (*Ann. de chim.*, an 10, 1<sup>re</sup> série, t. XLIII, p. 101).
- Wurtz.** — Dictionnaire de chimie (Paris 1869). Alcoométrie.

**Villiers.** — Thèses présentées à la Faculté des sciences de Paris (juillet 1880).

**Codex Français (1884).** — Eau de Rabel.

**Frémy.** — Encyclopédie chimique (Paris 1886). Ethers, 4<sup>me</sup> fascicule, p. 60.

**A. Chevallier et Er. Baudrimont.** — Dictionnaire des falsifications (6<sup>me</sup> édit.). Alcools.

#### Journal de pharmacie et de chimie.

**P.-F.-G. Boullay.** — Première dissertation sur les éthers. Thèse (4 janvier 1815), 2<sup>me</sup> série, t. I, p. 97.

**Vogel.** — Recherches sur la décomposition mutuelle de l'acide sulfurique et de l'alcool, etc. (1820), 2<sup>me</sup> série, t. VI, p. 1.

**Braconnot.** — Extrait d'un mémoire sur la conversion du corps ligneux en sucre, etc. (1820), 2<sup>me</sup> série, t. VI, p. 416.

**Doebereiner.** — Composition de l'acide sulfovinique 1820, 2<sup>me</sup> série, t. VI, p. 415.

**J. Dumas et P. Boullay.** — Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique (1828), 2<sup>me</sup> série, t. XIV, p. 1 et 113.

**Robiquet.** — Observations sur l'alcalinité de l'hydrogène bicarboné (1828). 2<sup>me</sup> série, t. XIV, p. 223.

**Sérullas.** — Sur la formation de l'éther (1829). 2<sup>me</sup> série, t. XV, p. 59 et 135.

**Liébig.** — Faits relatifs à l'histoire de l'éther (1836), 2<sup>me</sup> série, t. XXII, p. 84.

**Millon.** — Sulfate de chaux et acide sulfovinique, 3<sup>me</sup> série, t. XI, p. 327.

**Is. Pierre.** — Faits relatifs aux éthers, 3<sup>me</sup> série, t. XIII, p. 156.

**Th. Graham.** — Sur l'éthérification, 3<sup>me</sup> série, t. XVIII, p. 124.

**Al. Williamson.** — Théorie de l'éthérification, 3<sup>me</sup> série, t. XIX, p. 23.

**Ed. Robiquet.** — Théorie nouvelle de l'éthérification, 3<sup>me</sup> série, t. XXVI, p. 161.

**Ch. Blondeau.** — Action de l'acide sulfurique sur l'alcool, 3<sup>me</sup> série, t. XXVIII, p. 5 et 99.

**Ch. Blondeau.** — Mémoire sur l'huile douce de vin et les produits secondaires de l'éthérification, 3<sup>me</sup> série, t. XXIX, p. 249, 344 et 424.

**Alvaro Reynoso.** — Faits pour servir à l'histoire de l'éthérif., 3<sup>me</sup> série, t. XXIX, p. 121; t. XXX, p. 27.

**Berthelot.** — Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène, 3<sup>me</sup> série, t. XXVII, p. 329.

**Berthelot et Pean de St-Gilles.** — Sur la formation des éthers, 3<sup>me</sup> série, t. XL, p. 247; t. XLII, p. 100, 104, 321 et 391.

**A. Bauer.** — Ether monochloré, 4<sup>me</sup> série, t. II, p. 76.

- J.-B. Boussingault.** — Action décomposante d'une haute température sur quelques sulfates, 4<sup>me</sup> série, t. vii, p. 112.
- C. Friedel.** — Théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique, 4<sup>me</sup> série, t. x, p. 429.
- Limousin.** — Sulfovinat de soude, 4<sup>me</sup> série, t. xv, p. 271.
- Dubois.** — Préparation du sulfovinat de soude, 4<sup>me</sup> série, t. xvi, p. 445; t. xxi, p. 44.
- Berthelot.** — Sulfovinates, 4<sup>me</sup> série, t. xvii, p. 257.
- Bussy.** — Sur le sulfovinat de soude, 4<sup>me</sup> série, t. xvii, p. 311.
- Phipson.** — Préparation de l'acide sulfovinique, 4<sup>me</sup> série, t. xxiii, p. 203.
- Berthelot.** — Recherches thermiques sur l'éthérification, 4<sup>me</sup> série, t. xxiii, p. 321.
- Fleury** — Eau de Rabel, 4<sup>me</sup> série, t. xxv, p. 34.
- Berthelot.** — Limites de l'éthérification, 4<sup>me</sup> série, t. xxvii, p. 245.
- Yvon.** — Préparation de l'iodure d'éthyle, 4<sup>me</sup> série, t. xxvii, p. 286.
- Berthelot.** — Rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification, 4<sup>me</sup> série, t. xxviii, p. 139.
-

